Ueber die Molekularrefraktion von binären Lösungen gut mischbarer Substanzen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Philosophischen Fakultät II. Sektion
der Ludwig-Maximilians-Universität München

eingereicht am 8. Juli 1933

von

Marie-Luise Koenig-Gressmann
aus Palo Alto (California)

Druckjahr 1938

Bayerische Druckerei & Verlagsanstalt K.-G., München, Müllerstraße 27/29

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Sommer 1928 bis Sommer 1930 in der physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. K. Fajans,

auf dessen Veranlassung und unter dessen gütiger Leitung diese Arbeit entstanden ist, für seine dauernde, liebenswürdige Hilfe und Förderung meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Gedruckt mit Genehmigung
der Hohen Philosophischen Fakultät II. Sektion
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Zeichenerklärung.

d Dichte der Lösung.

g Gewicht einer beliebigen Menge Lösung in Gramm.

g_i Gramm der i-ten Komponente in g Gramm Lösung.

n Brechungsindex der Lösung.

p_i Gramm der i-ten Komponente pro 1 g Lösung.

r Spezifische Refraktion der Lösung.

$\overline{r_i}$ Partielle spezifische Refraktion der i-ten Komponente in der Lösung.

r_i^s Scheinbare spezifische Refraktion der i-ten Komponente in der Lösung.

r_i Spezifische Refraktion der i-ten Komponente im reinen Zustand.

r_a Die unter Annahme der Additivität berechnete spezifische Refraktion der Lösung ($r_a = \sum_i p_i r_i$).

v Spezifisches Volumen der Lösung.

$\overline{v_i}$ Partielles spezifisches Volumen der i-ten Komponente in der Lösung.

v_i Spezifisches Volumen der i-ten Komponente im reinen Zustand.

v_a Das unter Annahme der Additivität berechnete spezifische Volumen der Lösung ($v_a = \sum_i p_i v_i$).

x_i Molenbruch der i-ten Komponente in der Lösung.

N Gesamtzahl Mole in einer beliebigen Menge Lösung.

N_i Molzahl der i-ten Komponente in N Mol Lösung.

M Mittleres Molekulargewicht der Lösung ($M = \sum_i x_i M_i$).

M_i Molekulargewicht der i-ten Komponente der Lösung.

P Druck.

R Refraktion eines Mols der Lösung.

R_i Partielle molare Refraktion der i-ten Komponente der Lösung.

R_i^s Scheinbare molare Refraktion der i-ten Komponente der Lösung.

R_i Molekularrefraktion der i-ten Komponente im reinen Zustand.

R_a Die unter Annahme der Additivität berechnete Molekularrefraktion der Lösung ($R_a = \sum_i x_i R_i$).

T Temperatur.

$\bar{V}_i$ Partielles molares Volumen der i-ten Komponente in der Lösung.

$\mathfrak{R}$ Refraktion einer beliebigen Menge Lösung.

$\mathfrak{R}_a$ Die unter Annahme der Additivität berechnete Refraktion einer beliebigen Menge Lösung ($\mathfrak{R}_a = \sum_i g_i r_i = \sum_i N_i R_i$).

Ueber die Molekularrefraktion von binären Lösungen gut mischbarer Substanzen.

A. Einleitung und Plan der Untersuchung.

Von K. Fajans und Mitarbeitern ist der Zustand von Ionen im Kristallgitter bzw. in Lösung auf Grund refraktometrischer Daten eingehend untersucht und diskutiert worden. Die Aenderung der Lorentz-Lorenzschen Aequivalentrefraktion der freien gasförmigen Ionen beim Zusammentritt zum Kristallgitter wird als Maß für die Beeinflussung der Elektronensysteme durch die elektrischen Felder der Nachbarionen betrachtet. Sie weist charakteristische Gesetzmäßigkeiten auf [1, 9, 10]. Desgleichen wird die Konzentrationsabhängigkeit der scheinbaren Aequivalentrefraktion gelöster Elektrolyte (vgl. Abschnitt B, 2) in erster Linie zurückgeführt auf die Aenderungen, welche die Refraktion der Ionen selbst und die Refraktion des sie umgebenden Wassers im elektrischen Felde von nahe benachbarten Ionen erfährt. Es treten bei den Konzentrationsgängen der scheinbaren Refraktion von Elektrolyten analoge Gesetzmäßigkeiten auf, wie beim Zusammentritt gasförmiger Ionen zu Kristallen. Doch sind die Verhältnisse bei den Lösungen weniger übersichtlich.

Erstens ist die Anzahl der Ioneneffekte größer als im Kristall (Ion auf Ion, Ion auf Lösungsmittel, Lösungsmittel auf Ion), die Auswertung der experimentellen Daten umständlicher und ihre Deutung schwieriger. Einige Methoden werden im folgenden diskutiert. Zweitens ist in Erwägung zu ziehen, ob nicht auch die Refraktion von Molekeln im Felde benachbarter Molekeln eine Aenderung erfahren kann, die von derselben Größenordnung ist wie die Ioneneffekte. Wäre dies der Fall, so müßten auch beim Mischen ionenfreier Substanzen erhebliche Refraktionsgänge auftreten. Messungen derartiger Gemische sind von verschiedenen Autoren ausgeführt worden. Smith, Engel und Wilson [16] geben an, daß die Refraktion der Mischungen von Heptan und Tetrachlorkohlenstoff mit verschiedenen organischen Substanzen innerhalb der Meßgenauigkeit der Additivitätsregel gehorcht. Hubbard [13] dagegen findet bei einer Reihe von Gemischen (z. T. auch solchen, die von den obenerwähnten Autoren gemessen wurden) eine Abweichung von der Additivität und gibt Konzentrationsgänge an, bei denen die Werte allerdings erheblich streuen. Von vorhandenen Messungen sind ferner zu erwähnen die von Wüllner [18], Schütt [15], Heß [12], Johst [14], Drude [11] und Swearingen [17]. Die drei letzteren geben die Konzentration der untersuchten Gemische

nicht genau an. In anderen Arbeiten (Zawidzki, Stedman, Burrows) findet man nur Werte für Brechungsindizes. Es ist nicht zulässig, zur Bestimmung der Refraktion diese Werte mit den Dichtemessungen anderer Autoren zu kombinieren, da es sehr zweifelhaft ist, ob die verschiedenen verwendeten Präparate den gleichen Reinheitsgrad hatten.

Keine dieser Messungen weist annähernd die gleiche Genauigkeit auf, wie die Bestimmung der Refraktion wässeriger Lösungen, die im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, und die Angaben in der Literatur stimmen zum Teil nicht überein. Deshalb wurde eine Methode ausgearbeitet, nach der die Refraktion leicht flüchtiger organischer Substanzen genau bestimmt werden kann. Einige ältere Messungen wurden nachkontrolliert und die Refraktion anderer Gemische zum ersten Male bestimmt. Um nach Möglichkeit Resultate zu bekommen, aus denen man Schlüsse darüber ziehen kann, welche Eigenschaften der Moleküle für die refraktometrischen Effekte maßgebend sind, wurden Substanzen von verschiedenem Dipolmoment in verschiedenen Kombinationen gemessen. Es wurden untersucht:

I. die Mischung zweier dipolfreier Substanzen von annähernd gleicher Molekularrefraktion (Benzol-Tetrachlorkohlenstoff),

II. Mischungen einer dipolfreien und einer Substanz mit Dipolmoment (Benzol-Aceton und Tetrachlorkohlenstoff-Aceton),

III. die Mischung zweier Substanzen mit Dipolmoment. Aceton-Wasser.

Es wurden außerdem einige Messungen anorganischer Säuren ausgeführt und an Hand der im folgenden diskutierten Methoden ausgewertet.

B. Die Möglichkeiten der Auswertung von Refraktionsmessungen.

Direkt experimentell bestimmbar sind bei vollständig mischbaren Flüssigkeiten Brechungsindex und Dichte:

a) der reinen Flüssigkeiten;

b) einer Mischung beliebiger Zusammensetzung.

Daraus ergeben sich nach der Lorentz-Lorenzschen Formel die spezifischen Refraktionen r_i und die Molekularrefraktionen R_i der reinen Komponenten sowie die entsprechenden, auf 1 g bzw. auf 1 Mol des Gemisches bezogenen Größen r, R. Aus diesen Refraktionsdaten lassen sich einige weitere Größen berechnen, die zur Beurteilung der in der Lösung auftretenden Effekte wertvoll sind.

1. Die Abweichung der Refraktion von der Additivität.

Die Abweichungen der spezifischen bzw. der molaren Refraktion der Lösung von der Additivität Δr bzw. ΔR sind durch folgende Gleichungen definiert:

$$\Delta r = r - \sum_i p_i r_i \qquad (1,1)$$

$$\Delta R = R - \sum_i x_i R_i \qquad (1,2)$$

wo p_i die Anzahl der Gramm der Komponente i pro Gramm Lösung, x_i den Molenbruch dieser Komponente bedeutet. Setzt man der Kürze halber

$$\sum_i p_i r_i = r_a \qquad (2,1)$$

$$\sum_i x_i R_i = R_a \qquad (2,2)$$

so erhält man (1,1), (1,2) in der Form

$$\Delta r = r - r_a \qquad (3,1)$$

$$\Delta R = R - R_a \qquad (3,2)$$

Für die Rechnung wertvoll ist ferner die Beziehung:

$$M\,\Delta r = \Delta R \qquad (4)$$

Diese Beziehung ergibt sich aus den Definitionen (1,1), (1,2) wie folgt:

$$M\,\Delta r = M\,r - \sum_i M\,p_i\,r_i = R - \sum_i M\frac{g_i}{g}\,r_i$$

$$= R - \sum_i M\,\frac{M_i}{M}\frac{N_i}{N}\,r_i = R - \sum_i x_i R_i = \Delta R$$

Hier bedeuten g das Gewicht der Lösung, g_i die Gramm der Komponente i in g Gramm Lösung, N die Zahl der Mole pro g Gramm Lösung, N_i die Mole der Komponente i in g Gramm Lösung, M_i das Molekulargewicht von i, M das mittlere Molekulargewicht der Lösung.

2. Die scheinbaren Refraktionen der Komponenten.

Für die physikalische Auswertung von Refraktionswerten ist es zweckmäßig, die Größen r_i^s und R_i^s einzuführen, die als scheinbare spezifische und scheinbare molare Refraktion der Komponente i in

der Lösung bezeichnet werden und durch folgende Gleichungen definiert sind:

$$r = p_i \, r_i^s + \sum_j p_j \, r_j \tag{5,1}$$

$$R = x_i \, R_i^s + \sum_j x_j \, R_j \tag{5,2}$$

wobei j andeutet, daß die Summierungen über alle Komponenten der Lösung auszuführen sind mit Ausnahme der fraglichen Komponente i. In dieser Definition erscheint rein formal die Komponente i allein für die Abweichung Δr bzw. ΔR verantwortlich, weshalb r_i^s, R_i^s auch als scheinbare Refraktionen bezeichnet werden. Diese Eigenschaft von r_i^s, R_i^s tritt besonders klar zutage, wenn man (1,1) mit (5,1) und (1,2) mit (5,2) kombiniert, wodurch man erhält

$$\Delta r = p_i \, (r_i^s - r_i) \tag{6,1}$$

$$\Delta R = x_i \, (R_i^s - R_i) \tag{6,2}$$

Gl. (6,1), (6,2) sind für das Rechnen mit r_i^s, R_i^s von Nutzen. Zur Berechnung von r_i^s, R_i^s aus experimentellen Daten ist die Kenntnis der Refraktionen von allen Komponenten im reinen Zustand mit Ausnahme der Komponente i selbst notwendig. Dieser Umstand macht die scheinbaren Größen wertvoll für die Diskussion des Verhaltens von Lösungen anorganischer Salze, für die es im allgemeinen nicht möglich ist, die Refraktionen im reinen flüssigen Zustand bei der Versuchstemperatur zu erhalten.

Speziell für eine Komponente einer binären Lösung, z. B. Komponente 1, ergeben (5,1), (5,2)

$$r_1^s = \frac{r - (1 - p_1) \, r_2}{p_1} \tag{7,1}$$

$$R_1^s = \frac{R - (1 - x_1) \, R_2}{x_1} \tag{7,2}$$

Wird als Komponente 1 der gelöste Stoff gewählt, so stellen (7,1), (7,2) die von Fajans und Mitarbeitern zur Auswertung ihrer Resultate bisher ausschließlich verwendeten Formeln dar.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß

$$M_i \, r_i^s = R_i^s \tag{8}$$

ist, eine Gleichung, die aus den Definitionen (5,1), (5,2) sich einfach ergibt.

3. Die partiellen Refraktionen der Komponenten.

Es seien die Größen $\overline{r}_i$ und $\overline{R}_i$, die als partielle spezifische und partielle molare Refraktion der Komponente i in der Lösung bezeichnet werden, durch folgende Gleichungen definiert:

$$\bar{r}_i = \left(\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial g_i}\right)_{T,P,g_j} \qquad (9,1)$$

$$\bar{R}_i = \left(\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial N_i}\right)_{T,P,N_j} \qquad (9,2)$$

Hier bedeuten T die Temperatur, P den Druck, die Indizes g_j und N_j die Konstanthaltung aller g_i bzw. N_i außer gerade dem, nach welchem differenziert wird, und $\mathfrak{R}$ die Refraktion einer beliebigen Menge Lösung, d. h.

$$\mathfrak{R} = g\,r = N\,R \qquad (10).$$

Nun sind die Größen r, R Funktionen von T, P und den Konzentrationen aller Komponenten (die durch die p_i oder die x_i als bestimmt betrachtet werden können). Es folgt aus Gl. (10), daß $\mathfrak{R}$ proportional ist der Masse der Lösung, wenn T, P und die Konzentrationen konstant sind. Das heißt aber, daß $\mathfrak{R}$ formal analog ist den „extensiven Größen" der Thermodynamik (Volumen, freie Energie, Wärmekapazität usw.), und daß $\bar{r}_i$, $\bar{R}_i$ analog sind den aus diesen extensiven Größen abgeleiteten partiellen Größen. Die Größen $\mathfrak{R}$, $\bar{r}_i$, $\bar{R}_i$ müssen daher die mathematischen Eigenschaften haben, die den entsprechenden thermodynamischen Größen gemeinsam sind. Diese Eigenschaften fassen wir im folgenden kurz zusammen, wobei für die Beweise auf Lehrbücher der Thermodynamik hingewiesen sei [20, 23].

Die allgemeine Variation von $\mathfrak{R}$ kann ausgedrückt werden durch

$$d\mathfrak{R} = \left(\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial T}\right)_{P,g_i} dT + \left(\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial P}\right)_{T,g_i} dP + \sum_i \bar{r}_i\, dg_i \qquad (11,1)$$

$$= \left(\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial T}\right)_{P,N_i} dT + \left(\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial P}\right)_{T,N_i} dP + \sum_i \bar{R}_i\, dN_i \qquad (11,2)$$

woraus sich nach dem Euler'schen Satz ergibt

$$\mathfrak{R} = \sum_i g_i\, \bar{r}_i \qquad (12,1)$$

$$= \sum_i N_i\, \bar{R}_i \qquad (12,2)$$

Speziell für 1 Gramm oder 1 Mol Lösung ergeben (12,1) (12,2)

$$r = \sum_i p_i\, \bar{r}_i \qquad (13,1)$$

$$R = \sum_i x_i\, \bar{R}_i \qquad (13,2)$$

Vollständige Differentiation von (12,1), (12,2) und Vergleich des Resultates mit (11,1), (11,2) ergibt für Aenderungen bei konstantem T und P:

$$\sum_i g_i \, d\bar{r}_i = 0 \qquad (14,1)$$

$$\sum_i N_i \, d\bar{R}_i = 0 \qquad (14,2)$$

Durch Division von (14,1) durch g und von (14,2) durch N erhält man noch (für T und P konstant)

$$\sum_i p_i \, d\bar{r}_i = 0 \qquad (15,1)$$

$$\sum_i x_i \, d\bar{R}_i = 0 \qquad (15,2)$$

Ferner sei darauf hingewiesen, daß

$$M_i \, \bar{r}_i = \bar{R}_i \qquad (16)$$

ist, was sich aus (9,1), (9,2) leicht ergibt.

Schließlich mag hervorgehoben werden, daß unmittelbar physikalisch $\bar{r}_i$ bzw. $\bar{R}_i$ betrachtet werden kann als der Zuwachs von $\mathfrak{R}$ für eine sehr große Menge Lösung bei Zusatz von 1 g bzw. 1 Mol der Komponente i.

4. Die partiellen Abweichungen der Refraktion der Komponenten von der Additivität.

Für die Auswertung der Refraktionsdaten von wesentlichem Vorteil ist die in Gl. (12,1), (12,2) und (13,1), (13,2) zum Ausdruck kommende Additivität der partiellen Refraktionen $\bar{r}_i$, $\bar{R}_i$. Diese Additivität ist immer gültig, unabhängig davon, ob die Refraktion der Lösung sich additiv aus denen der reinen Komponenten zusammensetzt oder nicht. Infolgedessen setzt sich auch die Abweichung Δr bzw. ΔR additiv aus Anteilen zusammen, die den einzelnen Komponenten zukommen. Definiert man nämlich für jede Komponente i die als partielle spezifische und partielle molare Abweichung bezeichneten $\Delta\bar{r}_i$ und $\Delta\bar{R}_i$ durch

$$\Delta \bar{r}_i = \bar{r}_i - r_i \qquad (17,1)$$

$$\Delta \bar{R}_i = \bar{R}_i - R_i \qquad (17,2)$$

so folgt daraus und aus Gl. (13,1) und (1,1) bzw. (13,2) und (1,2)

$$\sum_i p_i \, \Delta \bar{r}_i = \Delta r \qquad (18,1)$$

$$\sum_i x_i \, \Delta \bar{R}_i = \Delta R \qquad (18,2)$$

Das heißt, es dürfen die Größen $p_i \, \Delta \bar{r}_i$, $x_i \, \Delta \bar{R}_i$ als die Beiträge der einzelnen Komponenten zu der Gesamtabweichung Δr, ΔR betrachtet werden.

Ferner läßt sich zeigen, daß die Größen $\Delta \bar{r}_i$, $\Delta \bar{R}_i$ tatsächlich partielle Größen sind in dem Sinne, daß sie, genau wie $\bar{r}_i$, $\bar{R}_i$, durch Differentiation einer extensiven Größe nach g_i bzw. N_i gewonnen werden können. Zu diesem Zwecke definiert man die Abweichung der Refraktion einer beliebigen Lösungsmenge von der Additivität durch

$$\Delta \mathfrak{R} = \mathfrak{R} - \sum_i g_i r_i = \mathfrak{R} - \sum_i N_i R_i \qquad (19{,}1)\ (19{,}2)$$

Da nun, was sich auf ähnliche Weise wie Gleichung (4) beweisen läßt

$$\sum_i g_i r_i = \sum_i N_i R_i = g r_a = N R_a$$

ist, erhält man

$$\Delta \mathfrak{R} = \mathfrak{R} - g r_a = \mathfrak{R} - N R_a$$
$$= g (r - r_a) = N (R - R_a) \qquad (20{,}1)\ (20{,}2)$$

Aus (20,1), (20,2) ist ersichtlich, daß $\Delta \mathfrak{R}$, so gut wie $\mathfrak{R}$ selbst, eine extensive Größe ist. Durch Differentiation von (19.1), (19.2) folgt aber, da r_i und R_i Funktionen nur von T und P und nicht von der Zusammensetzung sind:

$$\left(\frac{\partial \Delta \mathfrak{R}}{\partial g_i}\right)_{T,P,g_j} = \bar{r}_i - r_i = \Delta \bar{r}_i \qquad (21{,}1)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta \mathfrak{R}}{\partial N_i}\right)_{T,P,N_j} = \bar{R}_i - R_i = \Delta \bar{R}_i \qquad (21{,}2)$$

Hierdurch ist die Bezeichnung: „partielle Abweichung", für die durch Gl. (17,1), (17,2) definierten Größen $\Delta \bar{r}_i$, $\Delta \bar{R}_i$ gerechtfertigt.

Schließlich sei noch erwähnt, daß

$$M \Delta \bar{r}_i = \Delta \bar{R}_i. \qquad (22)$$

5. Die Berechnung der partiellen Refraktionen und der partiellen Abweichungen für binäre Lösungen.

In den folgenden Diskussionen von binären Lösungen wird die gelöste Substanz immer mit 1, das Lösungsmittel immer mit 2 bezeichnet.

Für binäre Lösungen ermittelt man die partiellen Größen aus den entsprechenden spezifischen bzw. molaren Größen am praktischsten graphisch, nach der Methode der Tangentenabschnitte von Lewis und Randall [23, 20]. Um partielle molare Größen (z. B. $\bar{R}_1$, $\bar{R}_2$) zu bestimmen, trägt man die entsprechende molare Größe (R) als Funktion des Molenbruchs x_1 auf, und zieht an einem beliebigen Punkt der Kurve die Tangente. Der Abschnitt dieser Tangente an

der Ordinate für $x_1 = 0$ gibt die partielle molare Größe für Komponente 2 ($\overline{R}_2$) in der Lösung, deren Zusammensetzung durch die Abszisse des Tangentialpunktes gegeben ist. Der Abschnitt der Tangente an der Ordinate für $x_1 = 1$ gibt die entsprechende partielle molare Größe für Komponente 1 ($\overline{R}_1$). Um partielle spezifische Größen (z. B. $\overline{r}_1$, $\overline{r}_2$) zu erhalten, trägt man die entsprechende spezifische Größe der Lösung (r) als Funktion von p_1 auf und verfährt dann ähnlich wie bei den molaren Größen.

Fig. 1. Refraktion eines Mols wässeriger Perchlorsäure als Funktion der Zusammensetzung.

Fig. 1 zeigt die Refraktion der Perchlorsäure als Funktion von x_1. Man sieht, daß die Kurve fast eine Gerade ist. Die Abweichungen von der Additivität sind prozentual so klein, daß sie bei dieser Kurve nicht genügend in Erscheinung treten und es ist folglich unmöglich, mit ihrer Hilfe die partiellen Refraktionen nach der Tangentenmethode mit einer der hohen Meßgenauigkeit entsprechenden Genauigkeit zu bestimmen. Man kann aber mit Hilfe der spezifischen bzw. molaren partiellen Abweichungen $\Delta\overline{r}$, $\Delta\overline{R}$ zum Ziel kommen.

Trägt man Δr bzw. ΔR als Funktion von p_1 bzw. x_1 auf, so erhält man Kurven, die sich (wie aus späteren Figuren ersichtlich) sehr gut zur Tangentenziehung eignen und die daher sofort zu den partiellen Abweichungen $\Delta\overline{r}_1$, $\Delta\overline{r}_2$ bzw. $\Delta\overline{R}_1$, $\Delta\overline{R}_2$ führen. Aus letzteren Größen sind dann die partiellen Refraktionen $\overline{r}_1$, $\overline{r}_2$ bzw. $\overline{R}_1$, $\overline{R}_2$ mit Hilfe von Gl. (17.1) bzw. (17.2) ohne weiteres zu erhalten.

Bei manchen Substanzen besteht allerdings noch die Schwierigkeit, daß die Refraktionen r_1 bzw. R_1 der reinen Substanz bei der Versuchstemperatur — und damit die Abweichungen Δr, ΔR — nicht bekannt sind. Es ist infolgedessen prinzipiell unmöglich $\Delta \overline{r_1}$, $\Delta \overline{R_1}$ zu bestimmen. Dagegen kann man die Werte für $\overline{r_1}$, $\overline{r_2}$, $\Delta \overline{r_2}$, $\overline{R_1}$, $\overline{R_2}$ und $\Delta \overline{R_2}$ folgendermaßen erhalten.

Als Komponente 1 nimmt man, anstatt der reinen gelösten Substanz die konzentrierteste zugängliche Lösung dieser Substanz in dem jeweiligen Lösungsmittel, und als Komponente 2 das Lösungsmittel wie zuvor. Mit Hilfe von diesen „neuen" Komponenten läßt sich die Zusammensetzung der Lösung genau so beschreiben wie mit den „reinen" Komponenten. Bedeutet p_1^* die Anzahl Gramm „reiner" Komponente 1 pro Gramm „neuer" Komponente 1, und unterscheidet man alle auf die „neuen" Komponenten bezogenen Größen mit einem Strich, so hat man offenbar

$$g_1' = \frac{g_1}{p_1^*} \tag{23,1}$$

$$g_2' = g - \frac{g_1}{p_1^*} \tag{23,2}$$

und hieraus, durch Division durch g:

$$p_1' = \frac{p_1}{p_1^*} \tag{24,1}$$

$$p_2' = 1 - \frac{p_1}{p_1^*} \tag{24,2}$$

Bedeutet ferner x_1^* den Molenbruch der „reinen" Komponente 1 in der „neuen" Komponente 1, und definiert man als Molekulargewicht der „neuen" Komponente 1 ihr durch die „reinen" Komponenten gegebenes Molekulargewicht, so ergibt sich entsprechend (23,1) ... (24,2)

$$N_1' = \frac{N_1}{x_1^*} \tag{25,1}$$

$$N_2' = N - \frac{N_1}{x_1^*} \tag{25,2}$$

$$x_1' = \frac{x_1}{x_1^*} \tag{26,1}$$

$$x_2' = 1 - \frac{x_1}{x_1^*} \tag{26,2}$$

Da die „neuen" Komponenten vollständig mischbar sind, ist es klar, daß die durch sie definierten partiellen Größen nach den oben

angegebenen Methoden aus den Versuchsdaten zu ermitteln sind. Aus $\bar{r}_1'$, $\bar{r}_2'$, $\Delta\bar{r}_2'$ bzw. $\bar{R}_1'$, $\bar{R}_2'$, $\Delta\bar{R}_2'$ lassen sich aber die gewünschten ungestrichelten Größen wie folgt berechnen. Für $\bar{r}_2$, $\bar{R}_2$ ergibt sich einfach

$$\bar{r}_2 = \bar{r}_2' \tag{27,1}$$

$$\bar{R}_2 = \bar{R}_2' \tag{27,2}$$

und zwar aus der oben erwähnten physikalischen Bedeutung der partiellen Größen: für die Aenderung der Refraktion $\mathfrak{R}$ einer sehr großen Menge einer bestimmten Lösung durch Hinzufügen von einem Gramm bzw. einem Mol des Lösungsmittels ist die willkürlich festgesetzte chemische Formel der gelösten Komponente offenbar gleichgültig. Aus (27,1), (27,2) folgt selbstverständlich

$$\Delta\bar{r}_2 = \Delta\bar{r}_2' \tag{28,1}$$

$$\Delta\bar{R}_2 = \Delta\bar{R}_2' \tag{28,2}$$

Aus $\bar{r}_2$, $\bar{R}_2$ erhält man schließlich $\bar{r}_1$, $\bar{R}_1$ mit Hilfe der Additivitätsbeziehung in der Form

$$\bar{r}_1 = \frac{r - p_2\,\bar{r}_2}{p_1} \tag{29,1}$$

$$\bar{R}_1 = \frac{R - x_2\,\bar{R}_2}{x_1} \tag{29,2}$$

Da die Bestimmung von partiellen Größen durch das Ziehen von Tangenten erfolgt, hängt ihre Genauigkeit bei einer Meßreihe nicht nur davon ab, wie groß die Fehler bei den einzelnen Messungen sind, sondern von der Genauigkeit, mit der die gesamte Δr-Kurve bestimmt worden ist. Folglich ist sie nur dann zweckmäßig, wenn sehr viele Punkte bei einer Meßreihe bestimmt worden sind, im Gegensatz zu den scheinbaren Größen, deren Berechnung nur auf Einzelmessungen beruht. Sowohl bei den scheinbaren wie bei den partiellen Größen werden die Werte für die gelöste Substanz im verdünnten Gebiet sehr ungenau, sind aber für das Lösungsmittel in diesem Gebiet verhältnismäßig genau zu bestimmen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die scheinbaren Refraktionen einfacher aus experimentellen Daten zu ermitteln sind, die partiellen dagegen die einfachere physikalische Bedeutung haben. Es wird infolgedessen von Fall zu Fall entschieden werden müssen, mit welcher der beiden Größen am zweckmäßigsten gearbeitet werden soll.

C. Ausführung der Messungen.

I. Die verwendeten Substanzen.

Benzol. Das de Haënsche Präparat „reinst" wurde mehrere Tage über Natrium gekocht und dann nach Zugabe von neuem Natrium in der Destillationsapparatur (Fig. 2) mehrmals fraktioniert. a ist eine Wigmerkolonne, die von einer Kühlspirale und einem Glaszylinder so umgeben ist, daß sie auch bei starkem Sieden der Substanzen als Rückflußkühler zu gebrauchen ist. Das Thermometer b ist eingeschmolzen. Durch Drehen des in das Trennungsgefäß G eingeschliffenen Stopfens c, an den der Trichter d angeschmolzen ist, kann die Hauptfraktion ohne Unterbrechung der Destillation vom Vorlauf getrennt werden. Alle mit I bezeichneten Schliffe sind Normalschliffe derselben Größe, so daß der Kolben, in dem jeweils die Hauptfraktion aufgefangen wurde, sofort wieder zur neuen Destillation an die Wigmerkolonne angeschlossen werden kann. Bei der letzten Destillation wurde als Vorlage stets die mit Normalschliff versehene Standflasche S (Fig. 3) an das Gefäß G angeschlossen, in der die Flüssigkeit auch während der ganzen Meßreihe aufbewahrt wurde. Die ganze Apparatur war mit den Metallbändern f_1, f_2, auf ein in g drehbares Brett aufmontiert; eine Schraube h, auf die beliebig dicke Korke geschoben werden konnten, unterstützt das Gefäß G.

Die einzelnen Fraktionen der drei letzten Destillationen wurden mit dem Refraktometer untersucht. Bei dem gleichen käuflichen Präparat stimmten ihre Brechungsindizes immer innerhalb der Fehlergrenze überein. Bei verschiedenem, von derselben Firma bezogenem Ausgangsmaterial dagegen wichen die Brechungsindizes bis zu 0.0002 voneinander ab. Diese Diskrepanz rührt davon her, daß kleine Mengen von Verunreinigungen in dem Benzol vorhanden waren, die durch die oben beschriebene Behandlung nicht entfernt werden konnten. Der von Hubbard [13] angegebene Wert für den Brechungsindex des Benzols weicht bis zu 0.001 von dem der hier verwendeten Präparate ab. Ueber den Einfluß von Verunreinigungen siehe H. Kohner [4].

Tetrachlorkohlenstoff. Das de Haënsche Präparat „reinst" wurde zur Entfernung von Schwefelverbindungen mit Quecksilber 12 Stunden lang geschüttelt, über CaO gekocht und abdestilliert, dann zur Entfernung ungesättigter Verbindungen durch mehrtägiges Einleiten von Chlor mit PCl_5 als Katalysator chloriert und durch Kochen mit KOH von überschüssigem Chlor befreit. Dann wurde die von KOH abgegossene Substanz mehrmals mit konzentrierter H_2SO_4 ausgeschüttelt, über CaO gekocht und mehrmals in

der Apparatur Fig. 2 über CaO fraktioniert. Der Brechungsindex von Vor- und Nachlauf der letzten Destillationen wurde geprüft und zeigte keine merkliche Differenz bei demselben Präparat.

Aceton. Das de Haënsche Präparat „reinst" wurde nach Vanino [24] über die Bisulfitverbindung gereinigt und mit frisch getrocknetem $CaCl_2$ getrocknet, von dem es vor der Destillation abgegossen wurde. Bei dem mehrmaligen fraktionierten Destillieren in der Apparatur (Fig. 2) wurde zum weiteren Trocknen zwischen das Trennungsgefäß G und den Vorlagekolben ein 1 m langes $CaCl_2$-Rohr geschaltet, das auf etwa 5° gekühlt wurde. Bei der letzten Destillation wurde die Standflasche zum Auffangen des Acetons direkt an das Gefäß G angeschlossen.

Perchlorsäure. Es wurde das Präparat „reinst" von Merck verwendet. Es war rückstandslos flüchtig und erhielt keine mit den üblichen analytischen Methoden nachweisbaren Mengen von Verunreinigungen durch H_2SO_4, HCl oder HNO_3.

Benzolsulfosäure. Verwendet wurde das reinste käufliche Präparat von Kahlbaum, das eine beträchtliche Verunreinigung an Fe zeigte. Durch unvollständiges Lösen des Hydrates $C_6H_5.SO_3H + 1\frac{1}{2}H_2O$ in Wasser konnten die Fe-Salze am Filter zurückbehalten werden. Das Filtrat enthielt nur noch Spuren von Eisen und hinterließ nur sehr geringe Glührückstände.

II. Herstellung der Lösungen.

Die Herstellung der Lösungen von Perchlorsäure und Benzolsulfosäure geschah in der im hiesigen Laboratorium üblichen Weise [4] durch gewichtsmäßige Verdünnung einer titrierten konzentrierten Urlösung. Da von anderer Seite [21] die Genauigkeit dieser Methode angezweifelt worden war, wurde sie bei der Perchlorsäure einer Prüfung unterzogen.

Der Gehalt der etwa 70%igen Urlösung wurde in der Weise ermittelt, daß eine genau abgewogene Säuremenge, etwa 13 g, sehr vorsichtig zu einer Lösung gefügt wurde, die etwas weniger als die äquivalente Menge Natriumkarbonat in etwa 100 ccm Wasser enthielt. Der Säureüberschuß, etwa 30 mg, wurde nach dem Auskochen der Kohlensäure mit $^1/_{10}$ norm. NaOH und Phenolphtalein als Indikator in Stickstoffatmosphäre zurücktitriert. Bei dieser direkten Titration der Urlösung ergab sich ein Prozentgehalt (Gramm Säure/100 g Lösung) von $p = 69.560$.

Für die Herstellung von verdünnten, 20- bis 40%igen Lösungen wurde zu einer genau eingewogenen Menge der Urlösung (15 bis 50 g) vorsichtig Wasser gefügt und nach etwa ¾ Stunden die

Menge des zugefügten Wassers durch abermalige Wägung bestimmt. Aus dieser gewichtsmäßigen Verdünnung wurden unter Benutzung des direkt ermittelten Gehalts der Urlösung die Prozentgehalte der einzelnen Lösungen berechnet (vgl. Tabelle 1, Spalte 1). Bei einigen Versuchen wurde während des Verdünnens stark gekühlt, in zwei Fällen wurde so verfahren, daß zunächst auf die oben beschriebene Weise eine 55.218- bzw. 55.869%ige Lösung hergestellt, und nach 1 Stunde weiter auf 34.973 bzw. 28.920% verdünnt wurde.

Zur Kontrolle der aus der gewichtsmäßigen Verdünnung errechneten Werte wurden nun die verdünnten Lösungen unter Anwendung von je etwa 5 g Natriumkarbonat aus einer Wägebürette titriert, wie bei Kohner und Greßmann[6] angegeben.

Es ergaben sich nach den beiden Analysenmethoden folgende Prozentgehalte.

Tabelle 1. Gewichtsprozente $HClO_4$.

Gewichtsprozente aus der gewichtsmäßigen Verdünnung berechnet	Gewichtsprozente durch direkte Titration bestimmt
23.972	23.972
28.720	28.721
28.920	28.923
34.973	34.970
38.715	38.713

Bei Paralleltitrationen derselben Lösung ergaben sich Abweichungen bis zu 0.02% (z. B. 23.970, 23.974), während der Vergleich der gewichtsmäßig erhaltenen Werte mit den in Spalte 2 angegebenen Mittelwerten der titrimetrisch bestimmten Konzentrationen eine maximale Abweichung von (0.01%) zeigt.

Die Analysen wurden im Laufe von 8 Wochen ausgeführt. Die Uebereinstimmung der Resultate zeigt, daß der Titer der Urlösung sich in dieser Zeit nicht nachweisbar geändert hat. Nach der gleichen Methode wurde die Konzentration der Benzolsulfosäure bestimmt.

Zur Herstellung der Gemische von Aceton-Benzol und Aceton-Tetrachlorkohlenstoff wurde die in Fig. 4 gezeichnete Apparatur verwendet. Sie bestand aus zwei miteinander verbundenen kalibrierten Glasgefäßen A,A' von etwa 100 ccm Inhalt. A und A' waren durch das in Projektion gezeichnete Rohr p verbunden, das mit dem kleinen, gut geschliffenen Stopfen q versehen war. Mit Hilfe eines durch das Gefäß A in die Oeffnung w eingeführten kleinen Trichters wurde in das Rohr p genug Hg eingefüllt, um A und A' voneinander abzuschließen. Die Apparatur wurde mit den Stopfen x und x' — ohne die Spirale t — gewogen und mittels des auf A passenden Aufsatzes R (Fig. 3), der mit dem Gummischlauch m

leicht verschiebbar auf dem Rohr i angebracht war, an die mit der zu messenden Substanz gefüllte Standflasche geschaltet. Die gewünschte Menge Flüssigkeit wurde durch Regulierung der Hähne 1 und 2 übergedrückt. Die zur Erzeugung des Ueberdruckes benutzte Luft wurde durch $KMnO_4$ geleitet und mit Schwefelsäure, geschmolzenem Aetznatron und P_2O_5 getrocknet. Die Standflasche war durch eine Glasspirale mit der Trockenapparatur verbunden. Es wurde darauf geachtet, daß in der Flasche stets Ueberdruck herrschte, so daß keine feuchte Luft zurücksteigen konnte. Die Mischapparatur wurde nach dem Füllen möglichst schnell mit dem Stopfen x verschlossen, auf den ein P_2O_5 bzw. $CaCl_2$-Rohr gesetzt wurde. Bei geöffnetem Hahn 3 ließ man dann etwa ½ Stunde stehen. Darauf wurde Hahn 3 geschlossen, und die Apparatur ohne Trockenrohr gewogen. Nach 15 Minuten wurde Hahn 3 noch einmal kurz geöffnet. Aenderte sich das Gewicht dabei nicht, so hatte sich der der jeweiligen Temperatur entsprechende Partialdruck über der Flüssigkeit in A eingestellt, und das Gefäß A' konnte in der beschriebenen Weise mit der anderen Substanz gefüllt werden, worauf wieder gewogen wurde. Darauf wurde durch vorsichtiges Lüften des Stopfens q das Quecksilber herausgelassen, die mit passenden Schliffen versehene Spirale t auf die Stopfen x und x' aufgesetzt und der untere Teil der Apparatur zur Erniedrigung der Dampfdrucke in Eiswasser abgekühlt; die Hahne 3 und 3' wurden geöffnet und die beiden Substanzen durch Neigen des Apparates durch das Verbindungsrohr p gemischt. Dabei wurden die Gefäße zur Vermeidung von Erwärmung mit Zangen angefaßt. Der Fehler, der durch Eindringen von Flüssigkeit in den kleinen ungedichteten Schliff q entsteht, spielt keine Rolle. Nach Beendigung des Mischens befand sich alle Flüssigkeit in A.

In der Spirale blieb niemals kondensierte Flüssigkeit zurück, was einen Fehler in der Konzentration bedingt hätte. Dagegen war es bei den fraglichen Meßreihen, Aceton-Benzol und Aceton-Tetrachlorkohlenstoff wegen der Leichtflüchtigkeit der Substanzen, besonders des Acetons, notwendig, für die in den Gasraum verdampfte Menge zu korrigieren. Da für diese Gemische in der Literatur keine Dampfdruckmessungen vorhanden sind, wurden die verdampften Mengen mit Hilfe des Raoultschen Gesetzes abgeschätzt. Die Betrachtung der Dampfdruckkurven ähnlicher binärer organischer Gemische (z. B. Chloroform-Aceton) [19] zeigt, daß in den vorliegenden Fällen die Abweichungen von dem Raoultschen Gesetz 30% nicht übersteigen werden. Da die Gesamtkorrektur für die im Gasraum vorhandene Substanz maximal 1,5 pro mille in p_1 bzw. p_2 ausmachen kann, so kann nach Anbringen dieser Korrektur der in p_1 bzw. p_2 noch verbleibende Fehler nicht mehr als 0,5 pro mille betragen.

Bei der Messung Benzol-Tetrachlorkohlenstoff wurde nicht die S. 17 beschriebene Mischapparatur Fig. 4 verwendet, sondern der zur Herstellung der anorganischen Lösungen verwendete Kolben. Es wurde zuerst die Komponente eingefüllt, deren Prozentgehalt in der Lösung größer war. Nachdem sich der Druck durch ein Chlorkalziumrohr ausgeglichen hatte, wurde der Kolben gewogen. Dann wurde die zweite Substanz eingefüllt und wieder gewogen. Für die verdrängte Menge von gasförmiger Komponente 1 wurde korrigiert. Der schädliche Gasraum betrug nie mehr als 30 ccm. Für die in ihm vorhandene Menge gasförmiger Substanz brauchte infolgedessen nicht korrigiert zu werden. Daß die Fehler bei diesen Konzentrationsbestimmungen klein sind, zeigt Fig. 16: die mit ⊙ bezeichneten Messungen, bei denen zuerst Benzol eingefüllt wurde, sowie die mit • bezeichneten, bei denen zuerst Tetrachlorkohlenstoff eingefüllt wurde, liegen auf einer gemeinsamen Kurve.

Für die Messung Aceton-Wasser wurde dieselbe Methode benutzt wie für Benzol-Tetrachlorkohlenstoff. Es wurde stets zuerst das Wasser eingefüllt. Der Gasraum war nie größer als 50 ccm. Für die in ihm vorhandene Menge Aceton wurde nach dem Raoultschen Gesetz korrigiert. Der hierdurch bedingte Fehler in p_1 (bzw. p_2) ist immer geringer als 0.01%.

Die durch Fehler in p_1 bedingten Fehler in Δr und r_1^s berechnen sich folgendermaßen. Für Δr:

$$\Delta r = r - p_1 r_1 - (1 - p_1) r_2$$

$$\frac{\partial (\Delta r)}{\partial p_1} = - r_1 + r_2$$

$$\nabla (\Delta r) = (r_2 - r_1) \nabla p_1 \qquad (30)$$

Und für r_1^s:

$$r_1^s = \frac{r - r_2}{p_1} + r_2$$

$$\frac{\partial r_1^s}{\partial p_1} = - \frac{r - r_2}{p_1^2}$$

$$= \frac{r_2 - r_1^s}{p_1}$$

$$\nabla r_1^s = (r_2 - r_1^s) \frac{\nabla p_1}{p_1} \qquad (31)$$

Für p_2 und r_2^s gelten natürlich ganz ähnliche Formeln.

III. Dichtemessungen.

Die Dichten wurden bei den Lösungen anorganischer Substanzen in der im hiesigen Laboratorium üblichen Weise gemessen [5]. Die Dichtemessungen der organischen Mischungen wurden folgendermaßen ausgeführt. Der Stopfen x der gefüllten und gewogenen Mischapparatur wurde schnell gegen den mit einer Kappe versehenen Aufsatz U (Fig. 5) ausgetauscht, dessen Schliff v an die Einfüllkapillare k paßt, mit der die Pyknometer gefüllt werden. Dann wurde die Mischapparatur bei B mit Hilfe von Schliffen und Glasfedern mit einem guten Kaliapparat verbunden, in dem sich eine Lösung befand, die dieselbe Zusammensetzung hatte wie die zu messende Mischung. Vor den Kaliapparat waren zwei Schliffgläser mit Glasperlen und P_2O_5 und ein Druckgefäß (Fig. 6) geschaltet, das mit konzentrierter H_2SO_4 gefüllt war. Durch Herstellung eines Ueberdruckes in B wurde die Flüssigkeit in die Pyknometer bzw. in den Refraktometertrog gedrückt, wobei darauf zu achten war, daß bei geöffnetem Hahn 1 vor dem Ueberdrücken der Flüssigkeit alle zu füllenden Gefäße mit dem gesättigten Dampf aus dem Kaliapparat gefüllt wurden.

Die Dichten wurden mit den von Kohner und Geffcken [5] beschriebenen Hahnpyknometern (Fig. 7) gemessen. Zum Dichten des Hahnes diente bei den Mischungen Benzol-Tetrachlorkohlenstoff, Benzol-Aceton, Tetrachlorkohlenstoff-Aceton, ein Sirup aus Glyzerin und mehreren schwer kristallisierenden Zuckern, bei Aceton-Wasser Ramsayfett, das mit Aceton extrahiert war. Der Luftraum über dem Thermostaten wurde auf $25.0° \pm 0.5°$ gehalten, so daß der aus dem Heizwasser herausragende Hals des Pyknometers praktisch die gleiche Temperatur hatte wie der Hauptteil. Während der Temperatureinstellung im Thermostaten wurde die in die Bohrung des Stopfens aufsteigende Flüssigkeit zuerst mit Filtrierpapier vorsichtig entfernt. Dehnte sich der Inhalt des Pyknometers nicht mehr stark aus, so wurde die obere Oeffnung des Hahnes mit einem fein durchbohrten Wachsstopfen verschlossen, der starkes Verdampfen verhindert. Nach 20 Minuten war stets Temperaturausgleich eingetreten. Der Hahn wurde geschlossen, die Bohrung ausgewischt und das Pyknometer 20 Minuten nach dem Entfernen aus dem Thermostaten gewogen. Da manchmal kleine Flüssigkeitsmengen (bis zu 0.3 mg) in den Schliff eindrangen, wurde zur Kontrolle des Leergewichtes das Pyknometer nach jeder Messung mit einer Kapillare leergesaugt, durch Durchsaugen von Luft getrocknet und gewogen. Ergab sich ein Unterschied gegen das ursprüngliche Leergewicht, so wurde der auf diese Weise bestimmte Wert verwendet. Nullversuche ergaben,

daß in den Schliff eingedrungene Flüssigkeit beim Trocknen nicht entfernt wird. Die Pyknometer bleiben 24 Stunden gewichtskonstant.

Für jede Meßreihe wurde die Dichte zweimal unabhängig bestimmt und bei der Berechnung der Refraktion der Mittelwert benutzt. Die Genauigkeit der Messungen ist von Substanz zu Substanz wegen verschieden guter Wirksamkeit des Schmiermittels im Pyknometerhahn etwas verschieden. Eine Vorstellung der durchschnittlichen Genauigkeit der Dichtemessungen für eine Meßreihe bekommt man, indem man den Mittelwert der so gewonnenen Δ d-Werte über die ganze Meßreihe berechnet. Er beträgt:

bei Benzol-Tetrachlorkohlenstoff 0.002%
bei Benzol-Aceton 0.002%
bei Aceton-Tetrachlorkohlenstoff 0.005%
bei Aceton-Wasser 0.006%.

Der durch die Fehler in d bedingte Fehler in Δ r und in r_1^s (bzw. r_2^s) berechnet sich folgendermaßen:

Für Δ r:

$$\Delta r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} - p_1 r_1 - p_2 r_2$$

$$\frac{\partial (\Delta r)}{\partial d} = - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d^2}$$

$$= - \frac{r}{d}$$

$$\nabla (\Delta r) = - \frac{r}{d} \nabla d \qquad (32)$$

Und für r_1^s:

$$r_1^s = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{p_1 d} - \frac{p_2 r_2}{p_1}$$

$$\frac{\partial r_1^s}{\partial d} = - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{p_1 d^2}$$

$$= - \frac{r}{p_1 d}$$

$$\nabla r_1^s = - \frac{r}{p_1 d} \nabla d \qquad (33)$$

IV. Die Messung des Brechungsindex.

Die Brechungsindizes wurden mit dem im hiesigen Laboratorium verwendeten großen Pulfrichschen Refraktometer [5] gemessen. An

Stelle des früher benutzten Prismas mit aufgekittetem Trog wurde aber ein von der Firma Hilger geliefertes Prisma mit adhäriertem Trog verwendet (Fig. 8), das, wie üblich, in einen heizbaren Fuß eingekittet wurde. Die zu messende Flüssigkeit wurde durch den zugleich als Heizer dienenden Quarzaufsatz Q (Fig. 9) kontinuierlich (vgl. Geffcken und Kohner[5], S. 458) in den Prismentrog gefüllt. Der Heizer Q war in den Prismentrog eingeschliffen und wurde in x mit Hilfe einer Spirale und Schliffen an die Mischapparatur angesetzt. Die Flüssigkeit floß durch y heraus. Das Heizwasser wurde aus einem auf 25° ± 0.01° eingestellten Thermostaten zunächst durch den Prismenfuß, dann in Pfeilrichtung durch den Heizer Q (r ist ein eingeschmolzenes Quarzplättchen) und von dort aus durch den Zinkheizer (β, Fig. 8) geleitet, der den Trog umschloß. Vor dem Eintritt in den Prismenfuß und nach dem Austritt aus dem Zinkheizer wurde die Temperatur des Heizwassers gemessen. Die Temperaturdifferenz betrug maximal 0.01°. Die Flüssigkeit hat aber nur dann auf 0.01 genau die mittlere Temperatur des Heizwassers, wenn die Außentemperatur nicht mehr als 1° davon verschieden ist. Deshalb stand das Refraktometer während der Messung in einem Kasten, der auf 25° ± 1° geheizt wurde.

Die Unsicherheit in der Ablesung der Grenzlinie des Winkels sowie der Bestimmung des Nullpunktes betrug je 0,05 Minuten, so daß der maximale Fehler der Ablesungen 0,15 Minuten betrug.

Für Fehler der Mikrometerschraube wurden aus einer Eichkurve berechnete Korrekturen angebracht.

Um den Brechungsindex des Prismenglases zu bestimmen, der von der Firma Hilger nicht korrekt angegeben worden war, und gleichzeitig festzustellen, ob das Prisma rechtwinklig sei, wurde eine Anzahl von Lösungen gemessen, deren Brechungsindex mit einem Zeiß'schen Prisma genau bestimmt worden war. Im Gebiet großer Winkel wurde mit Wasser und $CaCl_2$-Lösungen, im Gebiet kleiner Winkel mit K_2HgJ_4-Lösungen gearbeitet. Folgende Tabelle gibt die Resultate an:

Tabelle 2.

Prüfung des Hilgerschen Prismas

Brechungsindex der Eichlösung	Brechungsindex des Glases
1.96162	2.63411
2.00230	2.63409
2.03708	2.63409
2.25851	2.63410
2.37727	2.63411

Die Schwankungen des nach der Formel $N^2 = n^2 + \sin^2 i$ berechneten Brechungsindex des Glases sind innerhalb der Fehlergrenze und dar-

aus folgt, daß das Prisma praktisch rechtwinklig war. Als Brechungsindex des Glases wurde 2.63410 angenommen.

Der durch die Fehler in n bedingte Fehler in Δr und in r_1^s (bzw. r_2^s) berechnet sich folgendermaßen.

Für Δr:

$$\Delta r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} - p_1 r_1 - p_2 r_2$$

$$\frac{\partial (\Delta r)}{\partial n} = \frac{6 n}{d (n^2 + 2)^2}$$

$$\nabla (\Delta r) = \frac{6 n}{d (n^2 + 2)^2} \nabla n \qquad (36)$$

Und für r_1^s:

$$r_1^s = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{p_1 d} - \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{p_2}{p_1 d_2}$$

$$\frac{\partial r_1^s}{\partial n} = \frac{6 n}{p_1 d (n^2 + 2)^2}$$

$$\nabla r_1^s = \frac{6 n}{p_1 d (n^2 + 2)^2} \nabla n \qquad (37)$$

D. Die Ergebnisse der Messungen.

Tabelle 3.

Benzolsulfosäure $C_6H_5SO_3H$ ($M = 158.14$) und Wasser.

p_1	x_1	d	n	R_1^s
0	0	0.99707	1.33253	(37.32)
0.213552	0.0300	1.07426	1.37328	37.158
0.22045	0.0312	1.07686	1.37467	37.150
0.256463	0.0378	1.09073	1.38208	37.126
0.310928	0.0489	1.11201	1.39352	37.079
0.367804	0.0622	1.13473	1.40586	37.039
0.431791	0.0797	1.16082	1.42015	36.990
0.533061*	0.1151	1.20280	1.44335	36.891
0.609420	0.1509	1.23531	1.46158	36.821
0.634413	0.1651	1.24595	1.46758	36.795
0.660730*	0.1816	1.25646	1.47361	36.765
0.71584*	0.2230	1.27932	1.48671	36.707
0.719933*	0.2265	1.28105	1.48771	36.701

Perchlorsäure $HClO_4$ ($M = 100.47$) und Wasser.

p_1	x_1	d	n	R_1^s
0	0	0.99707	1.33253	(12.71)
0.172895*	0.0361	1.10374	1.34463	12.685
0.178223*	0.0382	1.10744	1.34504	12.682
0.190211	0.0404	1.11578	1.34602	12.686
0.195350	0.0417	1.11945	1.34646	12.689
0.263703	0.0603	1.17055	1.35245	12.679
0.369552*	0.0951	1.26127	1.36348	12.670
0.389117	0.1025	1.27992	1.36580	12.667
0.402349	0.1077	1.29287	1.36744	12.666
0.54158**	0.1748	1.45013	1.38780	12.652
0.562081	0.1871	1.47653	1.39128	12.653
0.581685	0.1996	1.50243	1.39465	12.653
0.596461*	0.2095	1.52247	1.39735	12.659
0.609359	0.2185	1.53982	1.39958	12.663
0.64855**	0.2486	1.59346	1.40640	12.683
0.69522**	0.2903	1.65724	1.41400	12.716
0.701374	0.2963	1.66556	1.41501	12.723
1***	1	1.7580	1.3789	13.20

Salpetersäure HNO_3 und Wasser (R. Lühdemann [8]).

p_1	x_1	d	n	R_1^s
0	0	0.99707	1.33248	(10.51)
0.06138	0.01835	1.03023	1.34020	10.479
0.13259	0.04187	1.07114	1.34950	10.424
0.20414	0.06832	1.11504	1.35930	10.381
0.26953	0.09542	1.15676	1.36814	10.328
0.37535	0.14661	1.22568	1.38161	10.244
0.46324	0.19791	1.28147	1.39077	10.166
0.54628	0.25607	1.33073	1.39720	10.102
0.61891	0.31708	1.36918	1.40051	10.054
0.68396*	0.38223	1.39918	1.40148	10.017
0.74087*	0.44976	1.42207	1.40105	9.993
0.79665*	0.52831	1.44250	1.39979	9.974
0.86769*	0.65216	1.46528	1.39760	9.972
0.93216*	0.79709	1.48101	1.39447	9.985
0.99967*	0.99885	1.50269	1.39316	10.011
(1)	(1)			(10.01)

Benzol-Tetrachlorkohlenstoff (C_6H_6, CCl_4)

($M_{C_6H_6} = 78.05$, $M_{CCl_4} = 153.83$)

p Benzol	x Benzol	d	n	$\triangle V$	$\triangle R$	R^s Benzol	R^s Tetrachlorkohlenstoff
0	0	1.58433	1.45742	—	—	(26.41)	26.464
0.05929*	0.11050	1.51093	1.46181	0.014	0.022	26.39	26.489
0.27937*	0.43313	1.28988	1.47474	0.008	0.052	26.32	26.557
0.34375	0.50797	1.23693	1.47776	0.008	0.055	26.304	26.577
0.36641*	0.53267	1.21926	1.47872	0.012	0.055	26.299	26.582
0.46726*	0.63352	1.14656	1.48273	0.013	0.052	26.278	26.608
0.69227	0.81596	1.01205	1.48996	0.004	0.035	26.237	26.65
0.80074	0.88790	0.95783	1.49277	0.005	0.024	26.222	26.67
1	1	0.87208	1.49713	—	—	26.195	(26.71)

Aceton-Tetrachlorkohlenstoff (CH_3COCH_3, CCl_4)

($M_{CH_3COCH_3} = 58.05$, $M_{CCl_4} = 153.83$)

p Aceton	x Aceton	d	n	△ V	△ R	R^s Aceton	R^s Tetrachlorkohlenstoff
0	0	1.58455	1.45743	—	—	(16.24)	26.461
0.05694	0.1379	1.49792	1.44637	0.002	0.014	16.24	26.477
0.1330	0.2890	1.39677	1.43364	— 0.049	0.023	16.22	26.494
0.1908	0.3846	1.32845	1.42503	— 0.072	0.027	16.214	26.505
0.2853	0.5140	1.23022	1.41273	— 0.109	0.031	16.204	26.525
0.4746	0.7053	1.07063	1.39262	— 0.103	0.032	16.189	26.569
0.7188	0.8713	0.91662	1.37298	— 0.050	0.019	16.166	26.61
0.8465	0.9359	0.85239	1.36475	— 0.021	0.011	16.155	26.63
1	1	0.78624	1.35629	—	—	16.144	(26.64)

Aceton-Benzol (CH_3COCH_3, C_6H_6)

($M_{CH_3COCH_3} = 58.05$, $M_{C_6H_6} = 78.05$)

p Aceton	x Aceton	d	n	△ V	△ R	R^s Aceton	R^s Benzol
0	0	0.87186	1.49694	—	—	(16.26)	26.193
0.04346	0.0576	0.86781	1.49004	— 0.006	0.006	16.25	26.200
0.08366	0.1093	0.86412	1.48372	— 0.013	0.011	16.24	26.205
0.1676	0.2131	0.85653	1.47075	— 0.030	0.017	16.222	26.214
0.4665	0.5405	0.83028	1.42677	— 0.056	0.022	16.183	26.240
0.7077	0.7650	0.80977	1.39373	— 0.028	0.020	16.169	26.277
0.8712	0.9010	0.79641	1.37244	— 0.010	0.011	16.156	26.30
1	1	0.78624	1.35629	—	—	16.144	(26.33)

Aceton-Wasser

($M_{Aceton} = 58.05$, $M_{Wasser} = 18.016$)

p Aceton	x Aceton	d	n	△ V	△ R	R^s Aceton	R^s Wasser
0	0	0.99707	1.33259	—	—	(16.08)	3.7126
0.05219	0.01680	0.98967	1.33640	— 0.122	— 0.001	16.07	3.7113
0.09869	0.03287	0.98337	1.33981	— 0.243	— 0.003	16.07	3.7099
0.13954	0.04792	0.97787	1.34275	— 0.356	— 0.004	16.06	3.7084
0.21283	0.07742	0.96750	1.34766	— 0.561	— 0.007	16.050	3.7047
0.31822	0.12653	0.95099	1.35376	— 0.854	— 0.012	16.045	3.6983
0.36190	0.14967	0.94333	1.35585	— 0.965	— 0.015	16.046	3.695
0.41402	0.17984	0.93368	1.35808	— 1.091	— 0.016	16.052	3.693
0.56890	0.29055	0.90125	1.36239	— 1.375	— 0.021	16.072	3.683
0.65612	0.37192	0.88089	1.36340	— 1.454	— 0.022	16.084	3.678
0.78560	0.53210	0.84797	1.36286	— 1.373	— 0.021	16.104	3.668
0.92783	0.79959	0.80797	1.35931	— 0.740	— 0.011	16.130	3.658
1	1	0.78624	1.35629	—	—	16.144	(3.650)

Bei der Benzolsulfosäure, der Perchlorsäure und der Salpetersäure sind die mit * und ** bezeichneten Werte aus anderen Urlösungen gewonnen worden als die nicht bezeichneten Werte. Bei der Meßreihe Benzol-Tetrachlorkohlenstoff bedeuten die mit * bezeichneten Werte, daß z u e r s t das Benzol in den Mischkolben (vgl. S. 24) eingefüllt worden ist; bei den nicht bezeichneten Werten ist immer z u e r s t der Tetrachlorkohlenstoff eingefüllt worden.

Es sei darauf hingewiesen, daß die in der Tabelle 3 mit aufgenommenen Ergebnisse für Salpetersäure einer erst nach Abschluß vorliegender Arbeit im hiesigen Institut ausgeführten Arbeit R. Lühdemanns entstammen.

E. Diskussion der Resultate.

Fig. 10 zeigt die scheinbare Molrefraktion der Benzolsulfosäure. Diese Säure wurde gemessen, weil Hantzsch und Dürigen [21] angegeben hatten, daß ihre Refraktion zwischen 69.8 und 70.8 Gewichtsprozent einen Sprung von 4 Einheiten in der Refraktion aufwiese. Ein derartiger Gang schien sehr unwahrscheinlich, und die Nachprüfung hat einen stetigen Kurvenverlauf ergeben. Der Konzentrationsgang ist außerordentlich stark, was ein Zeichen für die große Polarisierbarkeit des $C_6H_5SO_3^-$-Ions ist. Die Kurve ist so einfach, daß von einer Berechnung der partiellen Refraktionen abgesehen wurde.

In Fig. 11 bis 13 sind die Meßergebnisse von wässerigen Lösungen der Perchlorsäure aufgetragen. Diese Säure wurde gemessen, weil Untersuchungen von Hantzsch und Dürigen [21] andere Resultate ergeben hatten als die im hiesigen Laboratorium [3] ausgeführten. Die Diskussion der Meßmethode und des Konzentrationsganges der Perchlorsäure ist bereits an anderer Stelle [4, 6] publiziert worden, und soll hier nicht wiederholt werden. Fig. 11 zeigt die scheinbare Molrefraktion der Perchlorsäure, Fig. 12 das scheinbare Molvolumen, bei dem wie bei den meisten Elektrolyten der Konzentrationsgang sehr viel stärker ist als bei der Refraktion. Bei etwa 18 Molprozent hat die scheinbare Molrefraktion, bei etwa 21 Molprozent das scheinbare Molvolumen ein Minimum. Daraus geht hervor, daß sich in der Lösung mindestens zwei verschiedene Faktoren überlagern, die sich in der Molrefraktion und im Molvolumen in quantitativer Hinsicht in verschiedener Weise auswirken. Bemerkenswert ist aber, daß im Gebiet zwischen 0 und 18 Molprozent das Verhältnis $\frac{\Delta V}{\Delta R}$ etwa 50, im Gebiet zwischen 18 und 30 Molprozent dagegen nur etwa 15 ist.

Fig. 13 zeigt den Konzentrationsgang der partiellen molaren Refraktion der Perchlorsäure, der nach der Tangentenmethode (vgl. S. 11) bestimmt worden ist. Er kann bei dieser Meßreihe nicht so genau ermittelt werden, wie es bei der Genauigkeit, mit der die einzelnen Punkte gemessen worden sind, an sich möglich wäre. Erstens ist die Anzahl der Meßpunkte verhältnismäßig klein, zweitens wurden nicht alle Messungen mit derselben Urlösung ausgeführt, da der Zweck der zu verschiedenen Zeiten ausgeführten Untersuchungen seinerzeit eine Prüfung der im hiesigen Laboratorium angewendeten Analysenmethode war, für welche nicht dieselbe Urlösung verwendet

zu werden braucht. Es können sowohl kleine Mengen von Verunreinigungen in den käuflichen Präparaten als auch Analysenfehler der verwendeten Urlösungen Abweichungen hervorrufen, die größer sind als die Fehler bei gewichtsmäßig verdünnten Lösungen aus einer Urlösung. Immerhin läßt sich sagen, daß das Minimum der partiellen Refraktion bei etwa 15±2 Molprozent liegt.

Um den Unterschied zwischen der scheinbaren und der partiellen Refraktion besser zu zeigen, sind in Fig. 14 und 15 die entsprechenden Werte für die Salpetersäure angegeben, die von R. Lühdemann[8] im hiesigen Laboratorium gemessen worden ist. Die R_1^s-Kurve für HNO_3 hat zwischen 0 und 60 Molprozent einen stark negativen Gang, geht bei 60 Molprozent durch ein Minimum und weist von dieser Konzentration an einen schwach positiven Gang auf. Bei der $\bar{R}_1$-Kurve ist das Minimum von 60 Molprozent auf 35 Molprozent verschoben, und die Kurve ist stärker ausgeprägt, was nach der Definition der Größen zu erwarten ist. Die Extrema in der partiellen Refraktion liegen immer an Stellen, an denen die △ R-Kurven Wendepunkte haben, und haben infolgedessen die einfachere physikalische Bedeutung. Die partiellen Größen sind deshalb zur molekulartheoretischen Deutung von Refraktionseffekten besser geeignet als die scheinbaren.

In Fig. 16 sind die Konzentrationsgänge der scheinbaren Molrefraktion der hier gemessenen organischen Gemische aufgetragen. Für jede Lösung ist der Konzentrationsgang jeder der beiden Komponenten angegeben. Zum Vergleich sind die Werte für einige Elektrolytlösungen mit eingezeichnet. Folgende Tabelle 3 ermöglicht den zahlenmäßigen Vergleich des stärksten Konzentrationsganges, der hier an ionenfreien Gemischen gemessen wurde (CCl_4 in C_6H_6), mit dem einiger typischer Elektrolytlösungen; von diesen hat KCl einen schwachen, HNO_3 einen mittelstarken und HJ den stärksten bisher gemessenen Gang.

Tabelle 4.

Konzentrationsabhängigkeit der Molrefraktion einiger Elektrolytlösungen.

$-[R_1^s - R_1^s$ bei unendlicher Verdünnung$]$ in 10^{-2} ccm.

Molprozent	CCl_4 in C_6H_6	KCl in H_2O	HNO_3 in H_2O	HJ in H_2O
5	1.5	1.8	10	18
10	2.8		19	37
15	4.2		28	56
20	5.6		34	
40	11		50	
60	16		54	
80	20		52	
100	24		50	

Aus Fig. 16 sowie aus Tabelle 4 geht hervor, daß die Konzentrationsgänge der gemessenen ionenfreien Gemische dieselbe Größenordnung haben wie schwache Gänge von Elektrolytlösungen.

Für den Verlauf schwacher Konzentrationsgänge der Refraktion von Elektrolytlösungen kann also die Einwirkung der Moleküle aufeinander mitbestimmend sein. Bei starken Gängen dagegen können die Moleküleffekte in erster Annäherung gegen die Ioneneffekte vernachlässigt werden.

Eine Deutung der Form der R_i^s-Kurven kann bei den organischen Gemischen wegen des geringen vorliegenden Meßmaterials noch nicht gegeben werden. Auch wurde wegen der kleinen Anzahl von Meßpunkten von der Bestimmung der partiellen Größen abgesehen. Dagegen können aus dem Vergleich von Volum- und Refraktionseffekten einige Schlüsse gezogen werden. Um die zu vergleichenden Größen auf denselben Maßstab zu bringen, ist es zweckmäßig, mit den relativen Abweichungen von der Additivität, $\frac{\Delta R}{R}$ und $\frac{\Delta V}{V}$ zu rechnen, die in Fig. 17 bis 20 aufgetragen sind. Es zeigt sich, daß beim Mischen zweier organischer Substanzen die in der Lösung stattfindenden Vorgänge bei den einzelnen Systemen ganz verschieden auf die Refraktion und das Volumen wirken. So ist z. B. bei Benzol-Tetrachlorkohlenstoff (Fig. 17) das Volumen fast additiv, während $\frac{\Delta R}{R}$ bis zu 2 pro mille erreicht, und die scheinbaren Refraktionen mit die stärksten Konzentrationsgänge von allen hier gemessenen organischen Gemischen aufweisen. Da keine der beiden Substanzen ein Dipolmoment hat, worauf wahrscheinlich der kleine Volumeffekt zurückzuführen ist, ist der Schluß zu ziehen, daß Refraktionsgänge nicht vornehmlich durch Dipolmomente der an der Lösung beteiligten Komponenten hervorgerufen werden.

Bei den Systemen Aceton-Benzol und Aceton-Tetrachlorkohlenstoff ist die relative Aenderung der Refraktion etwas größer als die des Volumens.

Bei dem System Aceton-Wasser tritt eine starke Volumkontraktion auf; die relative Aenderung der Refraktion dagegen beträgt nur einige Prozent des Volumeffektes. Die starke Kontraktion, die auch bei dem System Alkohol-Wasser auftritt, ist wohl darauf zurückzuführen, daß Eismolekeln dissoziieren, die ein größeres spezifisches Volumen haben als die dissoziierte Form. Auf die Refraktion dagegen hat dieser Vorgang anscheinend keinen großen Einfluß.

Aus den Ergebnissen der Messungen organischer Gemische ist zu schließen, daß die beim Mischen von Flüssigkeiten wirksamen intermolekularen Kräfte (van der Waalssche, Dipol- und chemische Kräfte) Aenderungen hervorrufen, die auf verschiedene Weise einerseits die Refraktion, anderseits das Volumen beeinflussen. Außerdem wird auf die Molekularrefraktion noch die Anisotropie des inneren Feldes einwirken, und auf die Dichte werden Packungseffekte einen Einfluß haben können. Infolge der großen Zahl von Faktoren sind die Verhältnisse außerordentlich kompliziert. Es wäre deshalb verfrüht, bei dem wenig umfangreichen Meßmaterial zu versuchen, die Effekte im einzelnen molekulartheoretisch zu erklären.

E. Zusammenfassung.

Es wird eine Methode beschrieben, nach welcher die Refraktion von Mischungen leicht flüchtiger organischer Substanzen genauer als bisher gemessen wurde.

Die Messungen ergaben, daß die Konzentrationsgänge der scheinbaren Molekularrefraktion von ionenfreien Gemischen von derselben Größenordnung sind wie schwache Gänge von Elektrolytlösungen. Die Refraktion von Molekülen kann also unter der Einwirkung von benachbarten Molekülen eine Aenderung erfahren.

Es wird gefunden, daß die Größe der Abweichung von der Additivität bei verschiedenen binären Systemen für die Refraktion nicht dieselbe Reihenfolge zeigt wie für das Volumen.

Die Größe des Dipolmomentes ist für die Abweichungen von der Additivität im Falle der Refraktion nicht ausschlaggebend, scheint aber im Falle des Volumens von großem Einfluß zu sein.

Verschiedene Methoden zur Auswertung refraktometrischer Effekte werden allgemein diskutiert. Dabei wird gezeigt, daß der in der Thermodynamik gebräuchliche Begriff der partiellen molaren Größen auch für die Auswertung von Refraktionsdaten wertvoll ist. Als Beispiel werden die Refraktionsgänge der Perchlorsäure und der Salpetersäure in wässeriger Lösung behandelt.

Literaturverzeichnis

A. Refraktometrische Mitteilungen aus dem Münchner Physikalisch-Chemischen Institut.

1. I. K. Fajans und G. Joos, Z. Phys. **23.** 1. 1924.
2. VII. K. Fajans: Z. Elektrochem. **34.** 502. 1928
3. VIII. K. Fajans: Z. phys. Chem. (A) **137.** 361. 1928.
4. IX. H. Kohner: Z. phys. Chem. (B) **1.** 427. 1928.
5. X. W. Geffcken und H. Kohner: Z. phys. Chem. (B) **1.** 456. 1928.
6. XII. H. Kohner und M. L. Greßmann: Z. phys. Chem. (A) **144.** 137. 1929.
7. XIII. K. Fajans und M. L. Greßmann: Z. phys. Chem. (A) **146.** 309. 1929.
8. XLII. R. Lühdemann: Z. phys. Chem. (B) **29.** 150. 1935.
9. K. Fajans: Z. Krist. **61.** 18. 1925.
10. K. Fajans: Z. Krist. **66.** 321. 1928.

B. Refraktometrische Arbeiten über Gemische von Nichtelektrolyten.

11. P. Drude: Z. phys. Chem. **23.** 267. 1897.
12. Heß: Wien. Anz. 1905. 312. Wien. Ber. **144.** 1231. 1905.
13. C. F. Hubbard: Z. phys. Chem. **74.** 207. 1910.
14. Johst: Wien. Ann. 20. 47. 1883.
15. F. Schütt: Z. phys. Chem. **9.** 349. 1892.
16. C. P. Smith, E. W. Engel, E. Bright Wilson: Journ. Am. Chem. Soc. **51.** 1736. 1929.
17. L. E. Swearingen: Journ. phys. Chem. **32.** 789. 1928.
18. A. Wüllner: Pogg. Ann. **133.** 1. 1868.

C. Andere Zitate.

19. A. Eucken: Lehrbuch der chemischen Physik. 1927. S. 427.
20. E. A. Guggenheim: Modern Thermodynamics by the Methods of Willard Gibbs. 1933. S. 30—32.
21. A. Hantzsch und F. Dürigen: Z. phys. Chem. **134.** 413. 1928.
22. A. Hantzsch und F. Dürigen: Z. phys. Chemie **136.** 1. 1928.
23. G. N. Lewis und M. Randall: Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances. 1923. S. 31—46.
24. L. Vanino: Handbuch der präparativen Chemie. Bd. II, 1923. S. 73.

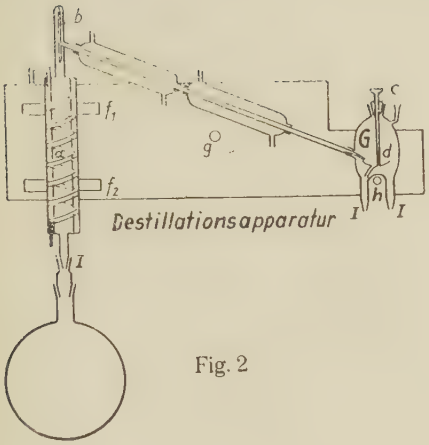

Fig. 2

Fig. 3

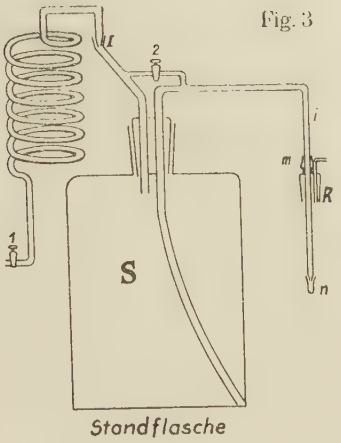

Fig. 4

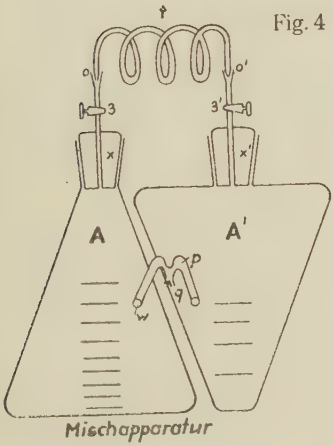

Fig. 5

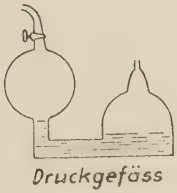

Fig. 6

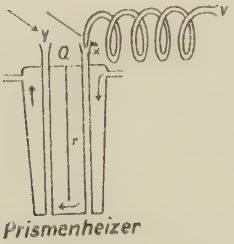

Fig. 9

Fig. 7

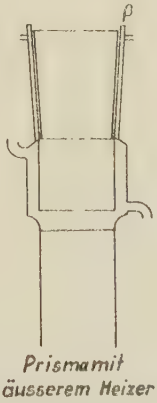

Fig. 8

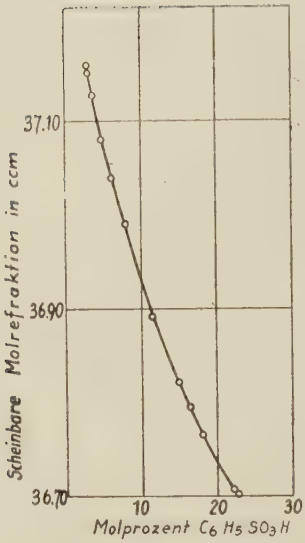

Fig. 10. Scheinbare Molrefraktion der Benzolsulfosäure in wässerigen Lösungen bei 25° als Funktion der Zusammensetzung.

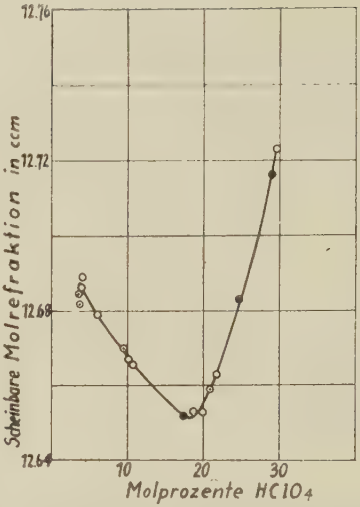

Fig. 11. Scheinbare Molrefraktion der Perchlorsäure in wässerigen Lösungen bei 25° als Funktion der Zusammensetzung.

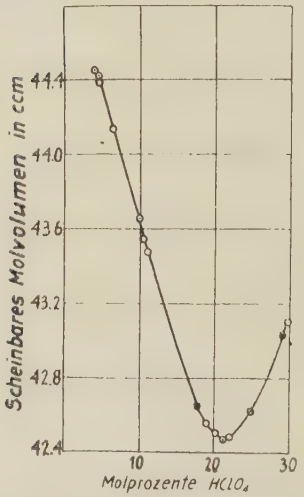

Fig. 12. Scheinbares Molvolumen der Perchlorsäure in wässerigen Lösungen bei 25° als Funktion der Zusammensetzung.

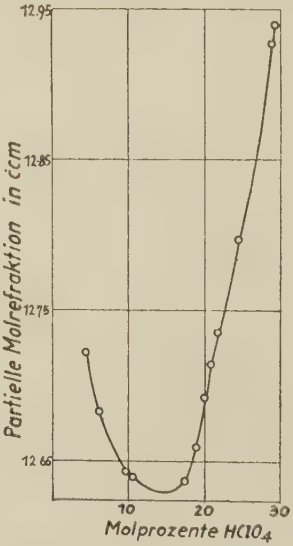

Fig. 13. Partielle Molrefraktion der Perchlorsäure in wässerigen Lösungen bei 25° als Funktion der Zusammensetzung.

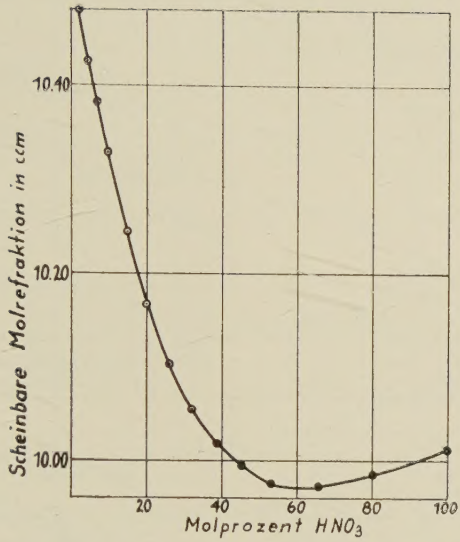

Fig. 14. Scheinbare Molrefraktion der Salpetersäure in wässerigen Lösungen bei 25° als Funktion der Zusammensetzung.

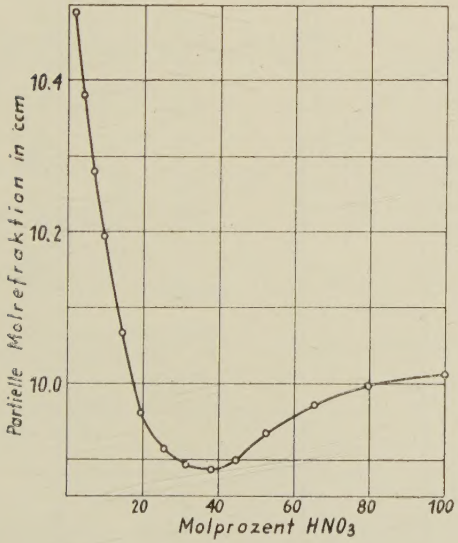

Fig. 15. Partielle Molrefraktion der Salpetersäure in wässerigen Lösungen bei 25° als Funktion der Zusammensetzung.

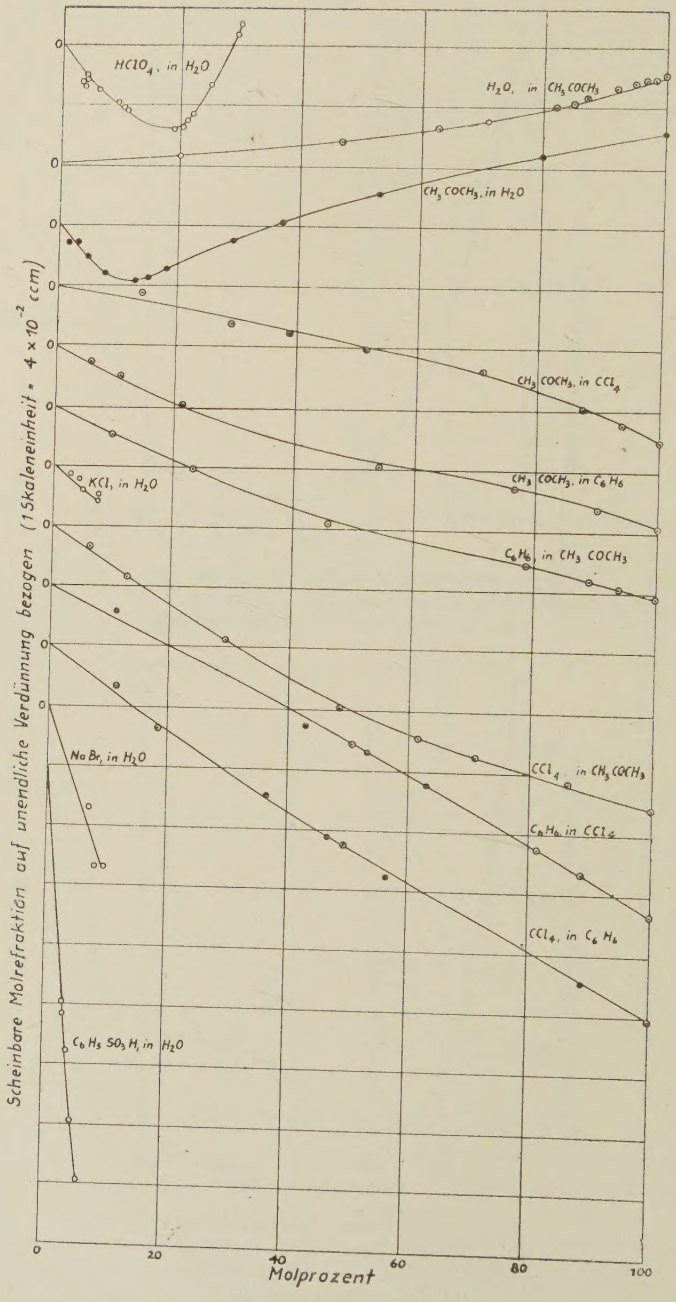

Fig. 16. Die auf unendliche Verdünnung bezogenen Konzentrationsgänge der scheinbaren Molrefraktion verschiedener Substanzen in binären Gemischen als Funktion der Zusammensetzung.

Fig. 17. Relative Abweichung der Molrefraktion und des Molvolumens von der Additivität in Gemischen von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff als Funktion der Zusammensetzung.

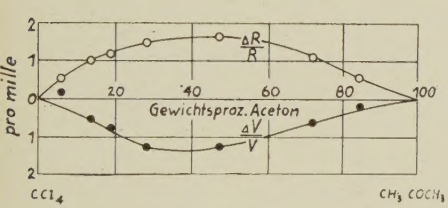

Fig. 18. Relative Abweichung der Molrefraktion und des Molvolumens von der Additivität in Gemischen von Aceton und Tetrachlorkohlenstoff als Funktion der Zusammensetzung.

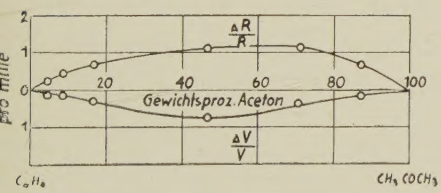

Fig. 19. Relative Abweichung der Molrefraktion und des Molvolumens von der Additivität in Gemischen von Aceton und Benzol als Funktion der Zusammensetzung.

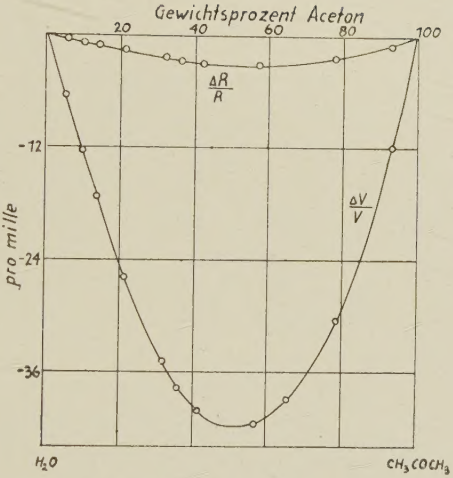

Fig. 20. Relative Abweichung der Molrefraktion und des Molvolumens von der Additivität in Gemischen von Aceton und Wasser als Funktion der Zusammensetzung.

Lebenslauf

Ich, Marie-Luise Koenig, wurde am 2. Mai 1902 als Tochter des Hauptmanns Oskar Gressmann in Charlottenburg geboren. Ich besuchte die Höhere Mädchenschule in Brandenburg, das Lyzeum in Perleberg und bis 1918 die Kaiserin Augusta Stiftung in Potsdam. Ostern 1923 machte ich nach einjährigem Besuch des Realgymnasiums in Weimar dort das Abitur. Im Sommersemester 1923 wurde ich in Göttingen, im Sommersemester 1924 in München als Studierende der Chemie immatrikuliert. Im Mai 1925 bestand ich das erste, im Mai 1928 das zweite Verbandsexamen. Vom Frühjahr 1928 bis Herbst 1930 arbeitete ich im Physikalisch-chemischen Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften unter der Leitung von Professor Dr. K. Fajans. Am 30. Dezember 1929 verheiratete ich mich mit Dr. Friedrich Otto Koenig. In den Jahren 1931 und 1932 war ich in Berkeley bzw. Palo Alto, California.